

1/7/7

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009361717

WPI Acc No: 1993-055195/199307

N-long chain acyl acidic aminoacid monoalkali salts prepn. - by adjusting  
pH of N-acyl acidic aminoacid dialkyl salt

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5004952	A	19930114	JP 9136600	A	19910207	199307 B
JP 2944233	B2	19990830	JP 9136600	A	19910207	199941

Priority Applications (No Type Date): JP 9136600 A 19910207

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 5004952	A	4		C07C-233/47	
------------	---	---	--	-------------	--

JP 2944233	B2	4		C07C-231/22	Previous Publ. patent JP 5004952
------------	----	---	--	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 5004952 A

Method comprises adjusting the pH of a 10-30 wt.% soln. of N-long chain acyl acidic aminoacid dialkali salt obtd. by reacting an acidic aminoacid and a 8-20C long chain fatty acid halide in the presence of alkali to 4-6 at 30-50 deg.C and cooling the soln. to 5-15 deg.C. Also claimed is a method involving adjusting the pH of a 3-10 wt.% soln. of an N-long chain acyl acidic aminoacid dialkali salt obtd. by reacting an acidic aminoacid and a 8-20C long chain fatty acid halide in the presence of alkali to 4-6 at 5-15 deg.C.

USE/ADVANTAGE - The method does not use strong acid and thus there are no restrictions on reactor material. The monoalkali salts can be recovered from the reaction soln. directly and quantitatively and the amts. of acid and alkali used are reduced. The N-long chain acyl acidic aminoacid salts have surface activity and microbicidal and metal corrosion-preventing properties and are mild to the human skin and are useful as dispersants, emulsifiers, microbicides and antiseptics, esp. detergents such as shampoos and body shampoos.

In an example, to 73g N-lauroyl-L-aspartic acid disodium salt soln. contg 14.12g N-lauroyl-L-aspartic acid in a mixed solvent of water and acetone (about 7:3 by wt.), was added 200g water. The mixed soln. with a pH of 11.0 was cooled to 10 deg.C, 10N H2SO4 was added to give a pH of 5.8 to effect pptn. and then filtered. The filtered cake was dried to give 14.74g N-lauroyl-L-aspartic acid monosodium salt.

Dwg.0/0

Derwent Class: B05; D21; D22; E12; M14

International Patent Class (Main): C07C-231/22; C07C-233/47

International Patent Class (Additional): C07C-231/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-4952

(43) 公開日 平成5年(1993)1月14日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

C07C233/47

7106-4H

231/02

231/22

審査請求 未請求 請求項の数2 (全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-36600

(22) 出願日 平成3年(1991)2月7日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 加藤 としえ

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 鯨 勝文

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 小田切 正樹

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 N-長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 酸性アミノ酸 (例えば、L-アスパラギン酸) と長鎖脂肪酸ハライド (例えば、ラウロイルクロライド) とをアルカリの存在下に反応させてN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジアルカリ塩溶液を得る。該溶液のジアルカリ塩含量が10~30重量%の場合は、30~50℃でpH4~6に調整した後、5~15℃に冷却する。3~10重量%の場合は、5~15℃でpH5~6に調整して、N-長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩を得る。

【効果】 反応液から直接、ほぼ定量的に取得することができるので、酸、塩基の使用量が削減され、強酸性にする工程が簡略化される。従って、反応器の材質の制限がなく、工業的に非常に有利である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸性アミノ酸と炭素数 8 ～ 2 0 の長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下に反応させて得られる N - 長鎖アシル酸性アミノ酸ジアルカリ塩の 1 0 ～ 3 0 重量%の溶液を、3 0 ～ 5 0 ℃で pH を 4 ～ 6 に調整し、その後 5 ～ 1 5 ℃に冷却することを特徴とする N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩の製造方法。

【請求項 2】 酸性アミノ酸と炭素数 8 ～ 2 0 の長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下に反応させて得られる N - 長鎖アシル酸性アミノ酸ジアルカリ塩の 3 ～ 1 0 重量%の溶液を、5 ～ 1 5 ℃で pH を 5 ～ 6 に調整することを特徴とする N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 N - 長鎖アシル酸性アミノ酸塩は、界面活性作用、殺菌作用、金属腐食抑制作用等を有するので、洗浄剤、分散剤、乳化剤、抗菌剤、防腐剤等として有用である。特に、N - 長鎖アシル酸性アミノ酸のモノ塩は、手肌にマイルドであるために、シャンプーやボディシャンプー等の洗浄剤として非常に有用である。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 アミンと脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下に縮合させる、いわゆるショットテン・バウマン反応によって N - 長鎖アシル酸性アミノ酸を製造する方法として、例えば特公昭 4 6 - 8 6 8 5 号公報には、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、t - ブタノールまたはシクロヘキサノンなどの親水性有機溶媒と水との混合溶媒を用いる方法が、特開昭 5 0 - 5 3 0 5 号公報には、反応溶媒として含水低級アルコールを用いて pH 9 ～ 1 2. 5 の範囲内に保持しつつ反応させる方法が開示されている。これらの方法では、反応により N - 長鎖アシル酸性アミノ酸のジ塩が生成されるので、目的とする N - 長鎖アシル酸性アミノ酸はジ塩を含む反応溶液に酸を加えて pH を 1 程度まで下げ、これを水中に注いで析出させ、濾過すること等により取得している。

【 0 0 0 3 】 N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩については、上記特公昭 4 6 - 8 6 8 5 号公報中に、反応混合物を pH 5 ～ 6 に中和すると N - 長鎖アシル酸性アミノ酸は塩の形で析出してくるとの記載があるが、その実施例には塩の取得については何ら記載がない。本発明者らが上記公報中の実施例 5 に記載の化合物を合成し、反応混合物の pH を 5. 8 とした結果（後記比較例 1 参照）では、結晶は全く析出しないか、または極少量しか得られなかった。反応混合物を水で希釈した後、酸性にして酸の形とし、濾過、水洗をした後、再び当モルのアルカリを加えることによって、目的とするモノ塩を製造することは可能であるが、酸として得るためには一度 pH を

1 程度に調整しなければならず、反応容器の材質、反応コスト等の点で、より簡便な方法が求められていた。

## 【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ショットテン・バウマン反応によって得られた N - 長鎖アシル酸性アミノ酸ジアルカリ塩の溶液から、該溶液の pH を必要以上に下げることなく、目的の N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩を簡便にかつ高収率で製造する方法を提供することである。

## 【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ショットテン・バウマン反応により得られる N - 長鎖アシル酸性アミノ酸ジ塩を中和して所望の N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩を製造する際に、ある特定の条件を採用することにより、簡便な方法でほぼ定量的に目的とするモノ塩が取得できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 0 6 】 即ち、本発明は、酸性アミノ酸と炭素数 8 ～ 2 0 の長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下に反応させて得られる N - 長鎖アシル酸性アミノ酸ジアルカリ塩の 1 0 ～ 3 0 重量%の溶液を、3 0 ～ 5 0 ℃で pH を 4 ～ 6 に調整し、その後 1 0 ～ 1 5 ℃に冷却することを特徴とする N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩の製造方法、及び

【 0 0 0 7 】 酸性アミノ酸と炭素数 8 ～ 2 0 の長鎖脂肪酸ハライドとをアルカリの存在下に反応させて得られる N - 長鎖アシル酸性アミノ酸ジアルカリ塩の 3 ～ 1 0 重量%の溶液を、5 ～ 1 5 ℃で pH を 5 ～ 6 に調整することを特徴とする N - 長鎖アシル酸性アミノ酸モノアルカリ塩の製造方法である。

【 0 0 0 8 】 酸性アミノ酸と長鎖脂肪酸ハライドとのショットテン・バウマン反応は、公知の方法で行えばよいが、具体的には、酸性アミノ酸を水に懸濁させ、そこにアルカリを加えてアミノ酸のジ塩を調製する。次に、アセトン等の親水性溶媒を加え、攪拌下に長鎖脂肪酸ハライドとアルカリを同時に滴下して pH を 1 0. 5 ～ 1 4 に保ち、- 1 0 ～ 3 0 ℃の温度で反応させることにより、長鎖アシル酸性アミノ酸ジ塩を得ることができる。

【 0 0 0 9 】 酸性アミノ酸としては、アスパラギン酸またはグルタミン酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等が用いられる。長鎖脂肪酸ハライドは、炭素数 8 ～ 2 0 の飽和または不飽和脂肪酸ハライドであり、具体的には、オレイルクロライド、ラウロイルクロライド、パルミトイルクロライド、ステアロイルクロライド等の単一組成の脂肪酸クロライド、ヤシ油脂肪酸クロライド、牛脂脂肪酸クロライド等の混合脂肪酸クロライドなどが挙げられる。

【 0 0 1 0 】 親水性溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロ



ヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。酸性アミノ酸を懸濁させる際の水の量は、酸性アミノ酸に対して2～5重量倍が、水に対する親水性溶媒の量は、0.3～1.2容量倍が適当である。酸性アミノ酸に対する親水性溶媒-水混合溶媒の使用量は、4～10重量倍程度である。

【0011】長鎖脂肪族ハライドは、酸性アミノ酸に対して0.6～1.1モル倍程度用いるのが一般的である。長鎖脂肪酸ハライドと同時に滴下するアルカリの使用量は、溶液のpHを10.5～14に保つ範囲であればよいが、通常は長鎖脂肪酸ハライドに対して約1.0～1.6モル倍程度を要する。上記の反応によりN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジ塩が溶液として得られる。溶液中のN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジ塩の濃度は、原料の使用量により異なるが、一般には10～30重量%となる。

【0012】このようにして得られたN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジ塩の10～30重量%溶液から目的とするモノアルカリ塩を取得するには、該溶液の処理温度とpHの調節が極めて重要である。ジアルカリ塩の濃度が10重量%以上の高濃度である場合は、30～50℃でpH4～6に調整し、ついで溶液を5～15℃に冷却することにより目的とするN-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩を析出させることができる。処理温度は溶液中のジ塩の濃度によるが、30℃未満では溶液の攪拌が困難となるためpHの調整が出来ない。従って、濃度が高い程処理温度を上げることが好ましいが、50℃より高く加熱する必要はない。

【0013】一方、ショットテン・バウマン反応により得られたN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジ塩の溶液に水を添加することにより、ジ塩の濃度を10重量%以下した後、5～15℃でpHを5～6に調整して、目的とするN-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩を析出させることもできる。この場合の水の添加量は、N-長鎖アシル酸性アミノ酸の濃度が3～10重量%となる程度である。この際に、液の温度が高いとモノ塩の回収率が著しく低下するので、15℃以下の温度に保持することが重要であるが、5℃より低くする必要はない。

【0014】溶液のpHの調整には酸が用いられ、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸を挙げることができる。これらの酸は、任意の濃度に調整して、溶液に滴下して用いるのが好ましい。析出したN-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩の結晶は、通常の方法、例えば、濾過、遠心分離等の方法で回収することができる。回収されたN-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩は、反応および中和で生成した無機塩を含んでいるので、必要に応じて水洗により除去される。その場合、使用する水の温度および水洗温度は5～15℃に保つことが好ましい。

【0015】

【発明の効果】本発明の方法により、ショットテン・バウマン反応により得られるN-長鎖アシル酸性アミノ酸ジ

塩の溶液を、特定の条件下に処理することにより、該溶液から直接、ほぼ定量的にN-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩を得ることができる。この方法は、

1. 酸、塩基の使用量が大幅に削減される;
  2. 製造工程が、簡略化される;
  3. pHが強酸領域(pH1付近)になることがないので、使用反応器の材質の制限がない;
  4. 高濃度での回収ができるので、釜効率が向上する;
- 等の利点を有するので、目的物を工業上有利に製造することができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。

【実施例1】3l四ツ口フラスコに、L-アスパラギン酸159.7g(1.2モル)と水450mlを入れ、攪拌した。そこに水酸化ナトリウム96g(2.4モル)を加え、反応液が均一になり発熱がおさまってから、アセトン300mlを加えた。反応液を5℃に冷却し、ラウロイルクロライド218.8g(1.0モル)、5N水酸化ナトリウム水溶液300g(NaOH:1.5モル)を同時に約2時間かけて滴下した。その間、反応温度を5～10℃、pHを11～12に保った。その後、2時間室温(20℃)までゆっくり温度を上げながら攪拌し、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウム溶液を得た。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸の生成量(酸として)は282.5g(0.896モル)であった。仕込んだラウロイルクロライド基準の収率は、89.6モル%であった。

【0017】上記で得られたN-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウム溶液のうちの73g(N-ラウロイル-L-アスパラギン酸として14.12g含有)に水200gを加えN-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウムの濃度を6.0重量%に希釈し、10℃に冷却した。この時の溶液のpHは11.0であった。これに10N硫酸を加えてpHを5.8に調節し、析出した結晶を減圧濾過で回収した。得られた結晶を乾燥後、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸モノナトリウム14.74g(N-ラウロイル-L-アスパラギン酸として13.78g)が回収された。晶析回収率は、97.6%であった。

【0018】【実施例2】実施例1で得られたN-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウム溶液のうちの73g(N-ラウロイル-L-アスパラギン酸として14.12g含有、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウムの濃度:22.1重量%)を40℃に加温した。攪拌下10N硫酸を加え、pHを4.5に調整した。液の粘度は多少上昇したが、攪拌には全く問題なかった。その後、攪拌を止め10℃まで1時間かけて冷却

した。析出した結晶を乾燥後、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸モノナトリウム 14.45 g (N-ラウロイル-L-アスパラギン酸として 13.51 g) が回収された。晶析回収率は、95.7%であった。

【0019】〔比較例1〕実施例1で得られたN-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウム溶液のうちの73 g (N-ラウロイル-L-アスパラギン酸として 14.12 g 含有) に水 200 g を加え、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウムの濃度を6.0重量%に希釈し、室温(22℃)で10N硫酸を加えてpHを5.8にした。この時の液温は28℃であり、液は白濁したが、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸モノナトリウムの結晶は析出しなかった。

【0020】〔比較例2〕実施例1で得られたN-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウム溶液のうちの73 g (N-ラウロイル-L-アスパラギン酸として 14.12 g 含有、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジナトリウムの濃度: 22.1重量%) を室温(22℃)で攪拌下10N硫酸を加えてpHを4.5に調製しようとしたが、液が非常に粘稠になり、水飴状となって攪拌が困難になり、pHの調製ができなかった。

【0021】〔実施例3〕500ml四ツ口フラスコに、L-アスパラギン酸 15.97 g (0.12モル) と水 70 ml を入れ、攪拌した。そこに水酸化カリウム 13.47 g (0.24モル) を加え、反応液が均一透明になり発熱がおさまってから、アセトン 70 ml を加えた。反応液を10℃に冷却し、パルミトイルクロライド 27.50 g (0.1モル)、28重量%水酸化カリウム水溶液 30.97 g (KOH: 0.15モル) を同時に約1.25時間かけて滴下した。その間、反応温度を10~15℃、pHを11~12に保った。その後、2時間室温(20℃)までゆっくり温度を上げながら攪拌し、N-パルミトイル-L-アスパラギン酸ジカリウム溶液を得た。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-パルミトイル-L-アスパラギン酸の生成量(酸として)は30.40 g (0.082モル)であった。仕込んだパルミトイルクロライド基準の収率は、82.0モル%であった。

【0022】上記N-パルミトイル-L-アスパラギン酸ジカリウム溶液のうちの106.8 g (N-パルミト

イル-L-アスパラギン酸として 15.20 g 含有) に水 150 g を加え、N-ラウロイル-L-アスパラギン酸ジカリウムの濃度を7.2重量%に希釈し、10℃に冷却した。この時のpHは11.5であった。液温を10~15℃に保ちながら、10N硫酸を加えてpHを5.7にし、析出した結晶を減圧濾過で回収した。得られた結晶を乾燥後、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-パルミトイル-L-アスパラギン酸モノカリウム 15.76 g (N-パルミトイル-L-アスパラギン酸として 14.88 g) が回収された。晶析回収率は、97.9%であった。

【0023】〔実施例4〕500ml四ツ口フラスコに、DL-グルタミン酸 17.66 g (0.12モル) と水 70 ml を入れ、攪拌した。そこに水酸化ナトリウム 9.60 g (0.24モル) を加え、反応液が均一透明になり発熱がおさまってから、アセトン 70 ml を加えた。反応液を10℃に冷却し、ラウロイルクロライド 21.88 g (0.1モル)、5N水酸化ナトリウム水溶液 30.00 g (NaOH: 0.15モル) を同時に約1時間かけて滴下した。その間、反応温度を10~15℃、pHを11~12に保った。その後、2時間室温(20℃)までゆっくり温度を上げながら攪拌し、N-ラウロイル-DL-グルタミン酸ジナトリウム溶液を得た。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-ラウロイル-DL-グルタミン酸の生成量(酸として)は28.86 g (0.088モル)であった。仕込んだラウロイルクロライド基準の収率は、87.6モル%であった。

【0024】上記で得られたN-ラウロイル-DL-グルタミン酸ジナトリウム溶液のうちの102.1 g (N-ラウロイル-DL-グルタミン酸として 14.43 g 含有) に水 150 g を加え、N-ラウロイル-DL-グルタミン酸ジナトリウムの濃度を6.5重量%に希釈し、10℃に冷却した。この時のpHは11.2であった。液温を10~15℃に保ちながら、10N硫酸を加えてpHを5.8にして、析出した結晶を減圧濾過で回収した。得られた結晶を乾燥後、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-ラウロイル-DL-グルタミン酸モノナトリウム 15.14 g (N-ラウロイル-DL-グルタミン酸として 14.19 g) が回収された。晶析回収率は、98.3%であった。